

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 80103380.4

51 Int. Cl.³: **C 09 B 29/20, C 08 K 5/34,**
D 06 P 1/18

22 Anmeldetag: 18.06.80

30 Priorität: 25.06.79 DE 2925542

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Zentrale**
Patentabteilung Postfach 80 03 20,
D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

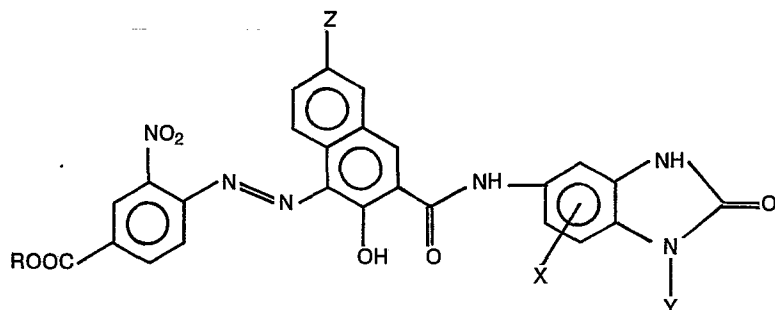
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.01.81
Patentblatt 81/1

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB LI**

72 Erfinder: **Hunger, Klaus, Dr., Johann-Strauss-Strasse 35,**
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)

54 **Azoverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung.**

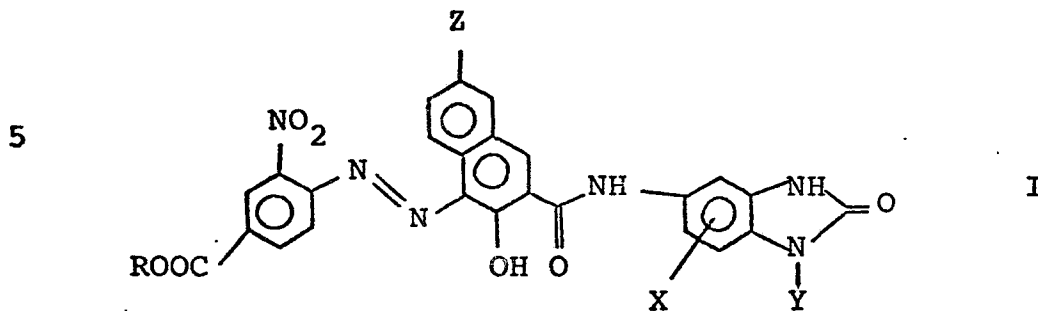
57 Durch Diazotierung von 3-Nitro-4-amino-benzoesäure-alkylestern und Kupplung auf gegebenenfalls substituiertes 5-(2'-Hydroxy-3'-naphthoylamino)-benzimidazol-(2) werden Verbindungen der Formel



in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom, eine Methyl-, Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppe, Y ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Ethyl-Gruppe und Z ein Wasserstoff-, Brom- oder Chloratom bedeuten, erhalten, die als Farbstoffe, insbesondere als Pigmente verwendet werden können.

Azoverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und
Verwendung

Gegenstand der Erfindung sind Azoverbindungen der
Formel I

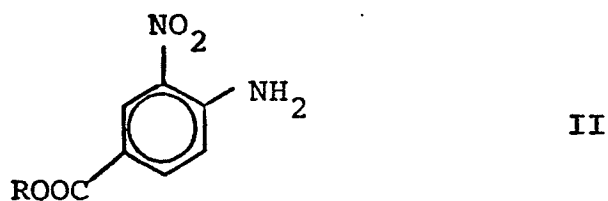


10 in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X ein
Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom, eine Methyl-,
Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppe, Y ein Wasserstoff-
atom, eine Methyl- oder Ethylgruppe und Z ein Wasser-
stoff-, Brom- oder Chloratom bedeuten.

15

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Her-
stellung der genannten Azoverbindungen, das dadurch ge-
kennzeichnet ist, daß man Verbindungen der Formel II

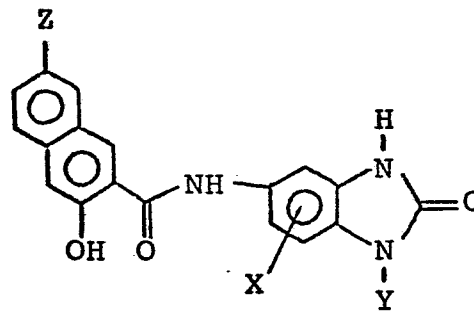
20



25

in der R die obengenannte Bedeutung aufweist, diazotiert
und die erhaltene Diazoniumverbindung mit einer Verbin-
dung der Formel III

5



III

10

in der X, Y und Z die für Formel I genannten Bedeutungen aufweisen, kuppelt.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Azöverbindungen als Farbmittel, insbesondere als Pigmente.

15

Als Amine der Formel II können beispielsweise eingesetzt werden:

3-Nitro-4-aminobenzoesäuremethylester

3-Nitro-4-aminobenzoesäureethylester

20

3-Nitro-4-aminobenzoesäure-n-propylester

3-Nitro-4-aminobenzoesäure-isopropylester

3-Nitro-4-aminobenzoesäure-n-butylester

3-Nitro-4-aminobenzoesäure-isobutylester

3-Nitro-4-aminobenzoesäure-1'-methyl-propylester.

25

Die Diazotierung des Amins der Formel II kann beispielsweise mit Alkalinitriten oder niederen Alkylnitriten mit ausreichend starken Säuren, insbesondere einer Mineralsäure, aber auch mit Nitrosylschwefelsäure erfolgen. Es kann hierbei als auch bei der anschließenden Kupplung von Nutzen sein, einen Zusatz von oberflächenaktiven Mitteln zu verwenden, wie zum Beispiel nicht-ionogenen, anionaktiven oder kationaktiven Dispergiermitteln. Die Diazotierung erfolgt zweckmäßig bei -10 bis

30

35

+30°C und die Kupplung bei 0 bis 40°C.

Als Kupplungskomponenten werden beispielsweise verwendet:

- 5-(2'-Hydroxy-3'-naphthoylamino)-benzimidazoln-(2)
" " -6-chlorbenzimidazoln-(2)
5 " " -7-chlorbenzimidazoln-(2)
" " -6-brombenzimidazoln-(2)
" " -7-brombenzimidazoln-(2)
" " -6-methylbenzimidazoln-(2)
" " -7-methylbenzimidazoln-(2)
10 " " -4-methylbenzimidazoln-(2)
" " -6-ethylbenzimidazoln-(2)
" " -6-methoxybenzimidazoln-(2)
" " -7-methoxybenzimidazoln-(2)
" " -6-ethoxybenzimidazoln-(2)
15 " " -7-ethoxybenzimidazoln-(2)
" " -1-methylbenzimidazoln-(2)
5-(2'-Hydroxy-6'-brom-3'-naphthoylamino)-benzimidazoln-(2)

Diazotierung und Kupplung können auch in Gegenwart geeigneter organischer Lösemittel durchgeführt werden, wie zum Beispiel Eisessig, niederen Alkanolen, Dioxan, Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Pyridin oder N-Methylpyrrolidon. Zur Erzielung der vollen Farbstärke ist es oft zweckmäßig, das Kupplungsgemisch einige Zeit zu erhitzen, 25 beispielsweise zu kochen oder unter Druck bei Temperaturen über 100°C zu halten, gegebenenfalls in Gegenwart von organischen Lösemitteln, wie niederen Alkanolen, beispielsweise Aethanol oder Isobutanol, Halogenaromaten wie Chlorbenzol oder Dichlorbenzolen, z. B. o-Dichlorbenzol, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder in Gegenwart von 30 Harzseife. Besonders reine und farbstarke Pigmente erhält man mit den erfindungsgemäßen Produkten, wenn man nach der Kupplung die feuchten Preßkuchen oder die getrockneten Pulver einer thermischen Nachbehandlung mit organischen 35 Lösemitteln, wie Alkoholen, vor allem niederen Alkanolen, Pyridin, Eisessig, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Halogenaromaten wie Chlorbenzol oder Di-

chlorbenzolen, z. B. o-Dichlorbenzol, oder Nitrobenzol unterwirft oder eine Mahlung der Pigmente unter Zusatz von Mahlhilfsmitteln anschließt.

- 5 Der Begriff "nieder" im Zusammenhang mit Alkylresten umfaßt Gruppen mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen.

Die Herstellung der Pigmente kann auch in Gegenwart eines Trägermaterials, beispielsweise von Schwerspat,
10 erfolgen.

Die neuen Verbindungen sind wasserunlöslich und unlöslich in den üblichen organischen Lösemitteln und eignen sich zur Pigmentierung von Druckfarben, Farblacken und Dispersionsanstrichfarben, zum Färben von Kautschuk, Kunststoffen und natürlichen oder synthetischen Harzen. Insbesondere sind sie für Lacke, auch Metalleffektlacke, geeignet, an die besonders hohe Echtheitsanforderungen gestellt werden.

20 Sie sind ferner geeignet für den Pigmentdruck auf Substraten, insbesondere Textilfasermaterialien oder anderen flächenförmigen Gebilden, wie beispielsweise Papier.

25 Die Pigmente können auch für andere Anwendungsgebiete, z. B. in fein verteilter Form zum Anfärben von Kunstseide aus Viskose oder Celluloseäthern bzw. -estern, Polyamiden, Polyurethanen, Polyglykolterephthalaten oder Polyacrylnitrilen in der Spinnmasse oder zum Färben von
30 Papier verwendet werden.

Die Pigmente lassen sich in den genannten Medien gut verarbeiten. Die Färbungen weisen sehr gute Licht- und Witterechtheiten auf und sind gegen den Einfluß von Chemikalien, vor allem Lösemitteln, beständig. Außerdem zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmente durch einwandfreie Ueberlackierbarkeit in Lacken und Ausblut-

echtheit in Kunststoffen aus.

5 Gegenüber der strukturell nächstvergleichbaren Verbindung (Beispiel 51 der DE-AS 18 16 990) weisen die erfindungsgemäßen Pigmente wesentlich bessere Licht-, Wetter- und Migrationsechtheiten auf.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentangaben auf das Gewicht.

10

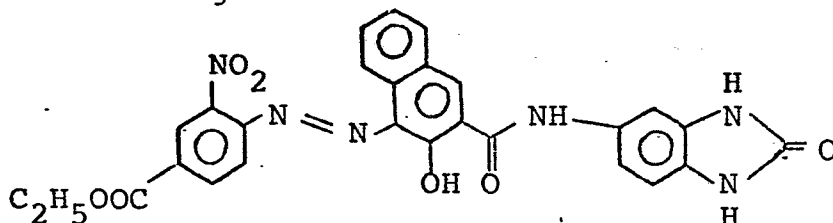
Beispiel 1

10,5 g 3-Nitro-4-aminobenzoessäureethylester werden in 80 ml Eisessig und 15 ml 31%iger Salzsäure eine Stunde lang bei 10°C verrührt. Man läßt dann 10 ml einer 5 N-Natriumnitritlösung zutropfen und rührt 30 Minuten nach.

16 g 5-(2'-Hydroxy-3'-naphthoylamino)-benzimidazol-2-Natriumsalz werden mit 10 ml 33%iger Natronlauge in einer Mischung aus 750 ml Ethanol und 250 ml Wasser gelöst.

Auf eine vorgelegte Lösung von 200 ml Eiswasser, 6 ml Eisessig, 25 ml 4 N-Natriumacetatlösung und 10 ml einer 33%igen wäßrigen Lösung von Oleylalkohol, der mit 30 Äquivalenten Ethylenoxid umgesetzt ist, läßt man bei ca. 10°C die Lösungen der Diazo- und Kupplungskomponente gleichzeitig zutropfen. Nach dem Auskuppeln saugt man ab, wäscht mit Wasser salzfrei und trocknet. Dann erhitzt man das Rohpigment 15 Minuten bei 140°C in 500 ml Dimethylformamid. Man saugt erneut ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet. Ausbeute: 26,7 g eines rotstichig-braunen Pigmentes der Formel

35



mit sehr guten Licht- und Wetterechtheiten und einwandfreier Migrationsechtheit.

Beispiel 2

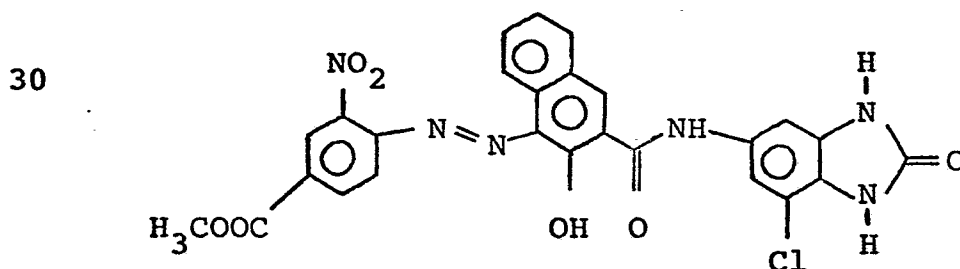
5 9,8 g 3-Nitro-4-aminobenzoesäuremethylester werden eine Stunde lang in einer Mischung aus 160 ml Eisessig und 30 ml 31%iger Salzsäure verrührt. Man kühlt dann auf 5 bis 10°C ab und diazotiert durch Zutropfen von 10 ml einer 5 N-Natriumnitritlösung.

10

18,5 g 5-(2'-Hydroxy-3'-naphthoylamino)-7-chlorbenzimidazol-2(1H)-on werden mit 10 ml 33%iger Natronlauge in 75%igem wäßrigen Ethanol gelöst. Man legt eine Mischung von 200 ml Eiswasser, 6 ml Eisessig, 25 ml 4 N-Natriumacetatlösung und 10 ml einer 10%igen wäßrigen Lösung von Stearylalkohol, mit 30 Äquivalenten Ethylenoxid umgesetzt, vor. Bei 5 bis 10°C tropfen gleichzeitig die Lösungen der vorstehend bereiteten Diazo- und Kupplungskomponente zu. Das Pigment kuppelt sofort aus. Man hält eine Stunde bei 95°C, saugt heiß ab, wäscht salzfrei und trocknet das Rohpigment. Anschließend wird das trockene Pigment in 600 ml Chlorbenzol suspendiert und eine Stunde auf 130°C erhitzt. Man saugt heiß ab, wäscht mit Ethanol und Wasser nach und trocknet.

25

Man erhält 26,9 g eines braunstichig-roten Pigmentes der Formel



mit sehr guten Licht- und Wetterechtheiten und einwandfreier Migrationsechtheit.

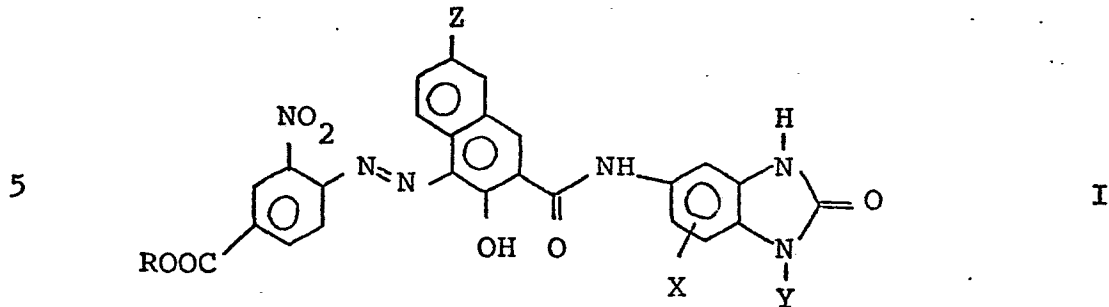
In der nachstehenden Tabelle sind weitere Beispiele von Azoverbindungen beschrieben, die durch Kuppeln der diazotierten aromatischen Amine (Diazokomponente) der Formel II mit den Kupplungskomponenten der Formel III erhalten werden:

Bsp. Nr.	Formel II R	X	Formel III Y	Z	Farbton	
10	3	CH ₃	H	H	gelbst.-braun	
	4	CH ₃	6-Cl	H	rotst.-braun	
	5	CH ₃	6-Br	H	braun	
	6	CH ₃	7-Br	H	braun	
	7	CH ₃	6-CH ₃	H	braun	
	15	8	CH ₃	7-CH ₃	H	braun
		9	CH ₃	4-CH ₃	H	gelbst.-braun
10		CH ₃	6-OCH ₃	H	rotst.-braun	
11		CH ₃	7-OCH ₃	H	rotst.-braun	
12		CH ₃	6-OC ₂ H ₅	H	rotst.-braun	
20		13	CH ₃	H	CH ₃	gelbst.-braun
	14	CH ₃	H	H	Br gelbst.-braun	
	15	C ₂ H ₅	6-Cl	H	rotst.-braun	
	16	C ₂ H ₅	7-Cl	H	rotst.-braun	
	17	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	braun	
25	18	C ₂ H ₅	7-CH ₃	H	braun	
	19	C ₂ H ₅	6-OCH ₃	H	rotst.-braun	
	20	C ₂ H ₅	6-OC ₂ H ₅	H	rotst.-braun	
	21	n-C ₃ H ₇	H	H	gelbst.-braun	
30	22	n-C ₃ H ₇	7-Cl	H	rotst.-braun	
	23	n-C ₃ H ₇	7-CH ₃	H	braun	
	24	iso-C ₃ H ₇	H	H	gelbst.-braun	
	25	iso-C ₃ H ₇	7-Cl	H	braun	
	26	n-C ₄ H ₉	H	H	braun	
	27	n-C ₄ H ₉	7-Cl	H	rotst.-braun	
35	28	n-C ₄ H ₉	7-CH ₃	H	braun	
	29	iso-C ₄ H ₉	H	H	braun	
	30	iso-C ₄ H ₉	7-Cl	H	rotst.-braun	

Bsp. Nr.	Formel II R	X	Formel III Y	Z	Farbton
5 31	$\text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	H	H	H	braun
32	C_2H_5	H	H	Br	gelbst.-braun
33	C_2H_5	$\gamma\text{-C}_2\text{H}_5$	H	H	gelbst.-braun
34	C_2H_5	H	C_2H_5	H	marron

Patentansprüche:

1.) Azoverbindungen der Formel I



10 in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom, eine Methyl-, Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppe, Y ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Ethyl-Gruppe und Z ein Wasserstoff-, Brom- oder Chloratom bedeuten.

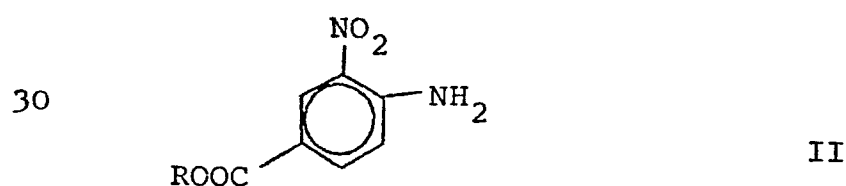
15 2.) Verbindung nach Anspruch 1, in der R Ethyl und X, Y und Z Wasserstoff bedeuten.

3.) Verbindung nach Anspruch 1, in der R Methyl, X Chlor in 7-Stellung und Y und Z Wasserstoff bedeuten.

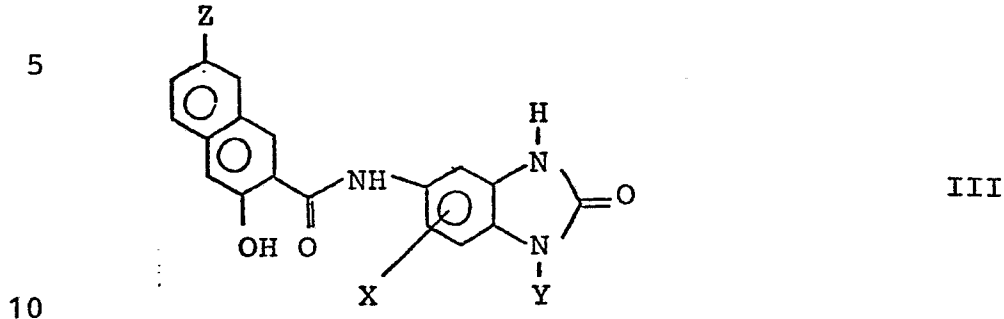
20 4.) Verbindung nach Anspruch 1, in der R und Y Ethyl und X und Z Wasserstoff bedeuten.

5.) Verbindung nach Anspruch 1, in der R Methyl, X Methyl in 6-Stellung und Y und Z Wasserstoff bedeuten.

25 6.) Verfahren zur Herstellung der Azoverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel II



in der R die im Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung mit einer Verbindung der Formel III



in der X, Y und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, kuppelt.

7.) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
15 daß die Diazotierung bei -10 bis +30°C und die Kupp-
lung bei 0 bis 40°C erfolgen.

8.) Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als
Farbmittel.

20

9.) Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als
Pigmente.

10.) Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zum
25 Färben bzw. Bedrucken von Kunststoffen, natürlichen
und synthetischen Harzen, Kautschuk, Papier, Vis-
koseseide, Zelluloseestern bzw. -äthern, Polyolefinen,
Polyurethanen, Polyacrylnitril oder Polyglykoltere-
phthalaten sowie zur Herstellung von Druckfarben,
30 Lackfarben oder Dispersionsanstrichfarben.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>FR - A - 1 286 993</u> (HOECHST)</p> <p>* Seite 1; Seiten 8-11, Beispiele 20,24-30; Seite 2, linke Spalte, Absatz 6 *</p> <p>--</p>	1,8-10	C 09 B 29/20 C 08 K 5/34 D 06 P 1/18
	<p><u>DE - A - 1 644 226</u> (HOECHST)</p> <p>* Seite 1; Seite 2, Absatz 1; Seite 8, Absatz 8 bis Seite 9, Absatz 3; Seite 19, Beispiel 5 *</p> <p>--</p>	1,8-10	RECHERCHIERTESACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
A	<p><u>FR - A - 2 393 031</u> (CIBA-GEIGY)</p> <p>* Seiten 1,2; Seite 5, Formel V; von Seite 18, Zeile 19 bis Seite 20, Zeile 29; Seiten 21/22, Beispiel 1 *</p> <p>----</p>	1,8-10	C 09 B 29/20 29/15 29/10 43/32
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	01-10-1980	GREEN	